

выше, чем от растворенных органических веществ. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что $k_{fl,взв}/k_{fl,раств}=290$. Это обстоятельство необходимо учитывать при проектировании системы очистки СВ мясоперерабатывающих заводов.

Таким образом, исследована физико-химическая очистка – напорная реагентная флотация, СВ мясоперерабатывающих заводов. С помощью математического аппарата формальной химической кинетики определены константы скорости флотационной очистки СВ от взвешенных и растворенных веществ, а также от взвешенных веществ отдельно во флотаторе и флокуляторе.

Список литературы: 1. Слепцов Г.В., Собина М.А., Ионенко В.І. Про кінетику електрофлотокоагуляції синтетичного латексу. – Доповіді АН УРСР, Серія Б. – 1974, с.560-563. 2. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – 4-е изд. – М.: Высш.шк., 1984. – 463 с. 3. Мариничев А.Н., Турбович М.Л., Зенкевич И.Г. Физико-химические расчеты на микро-ЭВМ: Справ. Изд. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

Поступила в редколлегию 29.11.2009

УДК 661.961.1

Н. Н. ЗИПУННИКОВ, аспирант, НТУ «ХПИ»

Б. А. ТРОШЕНЬКИН, д.т.н., проф., ИПМаш НАНУ

ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛНОТЫ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ОТ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

У роботі наведені результати дослідів по одержанню водню з води за допомогою сплавів ферросилікоалюмінію у кінетичному реакторі. Виконано статистичну обробку експериментальних даних. Установлено основні параметри виділення водню, що впливають на процес.

The data of experiments on reception of hydrogen from water using ferro/aluminium/silicic alloys in a kinetic reactor are given. Statistical processing of experimental data are executed. Key parameters influencing on process of hydrogen obtaining are established.

Введение

При решении ряда задач усложненных процессов прибегают к экспериментально-статистическим методам. Используя при обработке опытных данных принципы регрессионного и корреляционного анализа, удается найти зависимость между переменными и условиями оптимума [1]. Целью исследования является поиск математического описания зависимости полноты реакции получения водорода от основных параметров процесса.

Методы исследования

В данной работе рассмотрены сплавы ферросилікоалюмінія (ФСА) следующего химического состава (масс. %): ФСА 25 (Fe - 10, Si - 65, Al - 25); ФСА 30 (Fe - 10.3, Si - 59.9, Al - 29.8).

Опыты проведены в кинетическом реакторе объемом ($V_p = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$). Исследована реакция взаимодействия сплавов с водным раствором NaOH. Концентрация щелочи изменяется от 10 до 13,3 %, температура реакции варьировалась от 90 до

137 °С. Давление в реакторе находилось в пределах 0,6 - 11 атм. Полнота реакции оценивалась за время полного периода процесса. Результаты опытов представлены в таблице 1. Наибольшую активность проявил сплав ФСА 25. Далее выполнено математическое описание опытных данных для данного сплава.

Основными параметрами, влияющими на полноту реакции (X_5), являются: X_1 – температура, X_2 – концентрация щелочи, X_3 – процентное содержание алюминия в сплаве, X_4 – давление в реакторе.

Таблица 1. Зависимость полноты реакции от температуры, давления, концентрации щелочи и содержания алюминия в сплавах ФСА 25, ФСА 30

№ опыта	Температура реакции, X_1 , °С	Концентрация щелочи, X_2 , %	Содержание алюминия, X_3 , %	Давление в реакторе, X_4 , атм	Полнота реакции, X_5 , %
1	120	13,3	25	10,6	59
2	121	13,3	25	10,7	60
3	123	13,3	25	10,7	61
4	122	13,3	25	10,7	61,5
5	124	13,3	25	10,7	63
6	125	13,3	25	10,7	64
7	126	13,3	25	10,75	64,5
8	133	10	25	11	67
9	130	13,3	25	11	65
10	135	13,3	29,8	9,6	65
11	133	13,3	29,8	9,4	61
12	134	10	29,8	9,2	61
13	92	13,3	29,8	4,4	29
14	90	10	29,8	0,6	27

На рис. 1 представлен график изменения давления от числа опытов, проведенные в одинаковых условиях.

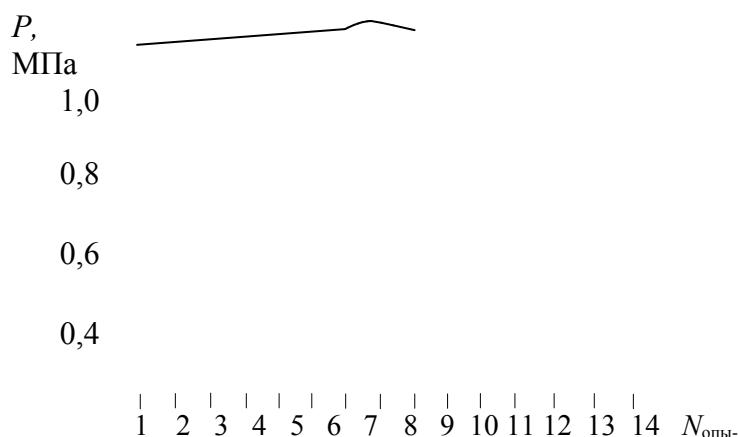


Рис. 1 – Зависимость изменения давления от количества опытов для сплава ФСА 25 в кинетическом реакторе ($V_p = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$)

Изменение давления в зависимости от N - испытаний подчиняется закону равномерного распределения вероятностей на участке N (1 - 7). Плотность распределения

$f(x)$ и функция распределения $F(x)$ связаны соотношением [2]

$$\begin{aligned} F'(x) &= f(x), \\ f(x) &= c, \text{ при } a < x < b, \end{aligned} \quad (1)$$

следовательно, $c = \frac{1}{b-a}$; $b-a = \frac{1}{c}$;

где $c = 0,076$; $b-a = 13$.

Из последнего равенства следует, что интервал (α, β) , на котором имеет место равномерное распределение, обязательно конечен.

Вероятность того, что случайная величина x примет значение, заключенное в интервале $N(1-7)$, составляет

$$\begin{aligned} P(\alpha < x < \beta) &= (\beta - \alpha)/(b - a), \\ P(\alpha < x < \beta) &= 0,46. \end{aligned} \quad (2)$$

Математическое ожидание дискретной случайной величины для независимых факторов носит случайный характер [2, 1]

$$M[x] = \sum_{k=1}^n x_k p_k, \quad (3)$$

где x_k – дискретная случайная величина; p_k – вероятность значений.

$M(x_1) = 396,92$; $M(x_2) = 42,9$; $M(x_3) = 80,67$; $M(x_4) = 34,5$.

Математическое ожидание квадрата случайной величины [1]

$$M[x^2] = \sum_{k=1}^n x_k^2 p_k, \quad (4)$$

$M(x_1^2) = 48834,19$; $M(x_2^2) = 570,82$; $M(x_3^2) = 2016,87$; $M(x_4^2) = 368,97$.

Дисперсия [2, 1]

$$\begin{aligned} D[x] &= M[x^2] - M[x], \\ D(x_1) &= 48437,27; D(x_2) = 527,9; D(x_3) = 1936,2; D(x_4) = 334,46. \end{aligned} \quad (5)$$

Сумма дисперсий составляет $\sum D_i^2 = 2350308547$.

Проверка однородности дисперсий производится по критерию Кохрена [1]

$$G_{\max} = \frac{D_{\max}^2}{\sum D_i^2}, \quad (6)$$

$G_{\max} = 0,9982 < G_{\Gamma} = 0,9985$ – следовательно дисперсии однородны; $G_{\Gamma}(N, m-1)$ – табличное значение критерия Кохрена при уровне значимости $q = 0,05$ [3].

Дисперсия воспроизводимости [1]

$$D^2_{\text{воспр}} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{N}, \quad (7)$$

$D^2_{\text{воспр}} = 3,62$.

Для дисперсии воспроизводимости значение числа степеней свободы определяется по формуле [1]

$$f_1 = N \cdot (m - 1), \quad (8)$$

где $m = 3$ – количество повторяемых опытов; $f_1 = 14$.

Среднее квадратичное отклонение j -го коэффициента [1]

$$S_{b_j} = \sqrt{\frac{D^2_{\text{воспр}}}{\sum_{i=1}^N x_i^2}}, \quad (9)$$

$S_{b_1} = 0,094362$; $S_{b_2} = 0,036206$; $S_{b_3} = 0,058037$; $S_{b_4} = 0,127891$.

Коэффициенты регрессии рассчитываются по формуле [1]

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i}{N}, \quad (10)$$

свободный член уравнения регрессии определяется по зависимости [1]

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x}, \quad (11)$$

$$b_0 = 5,27; b_1 = 0,89; b_2 = 0,07; b_3 = -0,3; b_4 = 0,046.$$

Оценка значимости коэффициентов регрессии производится по критерию Стьюдента [1]

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}}, \quad (12)$$

$$t_1 = 9,5; t_2 = 1,93; t_3 = 5,21; t_4 = 0,36.$$

Табулированное значение критерия Стьюдента для уровня значимости $q = 0,05$ и числа степеней свободы $f = 14$ равно $t_q(f) = 2,14$ [4].

После отсева незначимых коэффициентов, для которых t -отношение меньше табулированного, получаем уравнение регрессии в безразмерном виде

$$X_5 = 5,27 + 0,89X_1 - 0,3X_3. \quad (13)$$

Основные факторы, влияемые на процесс выделения водорода представлены на рис. 2.

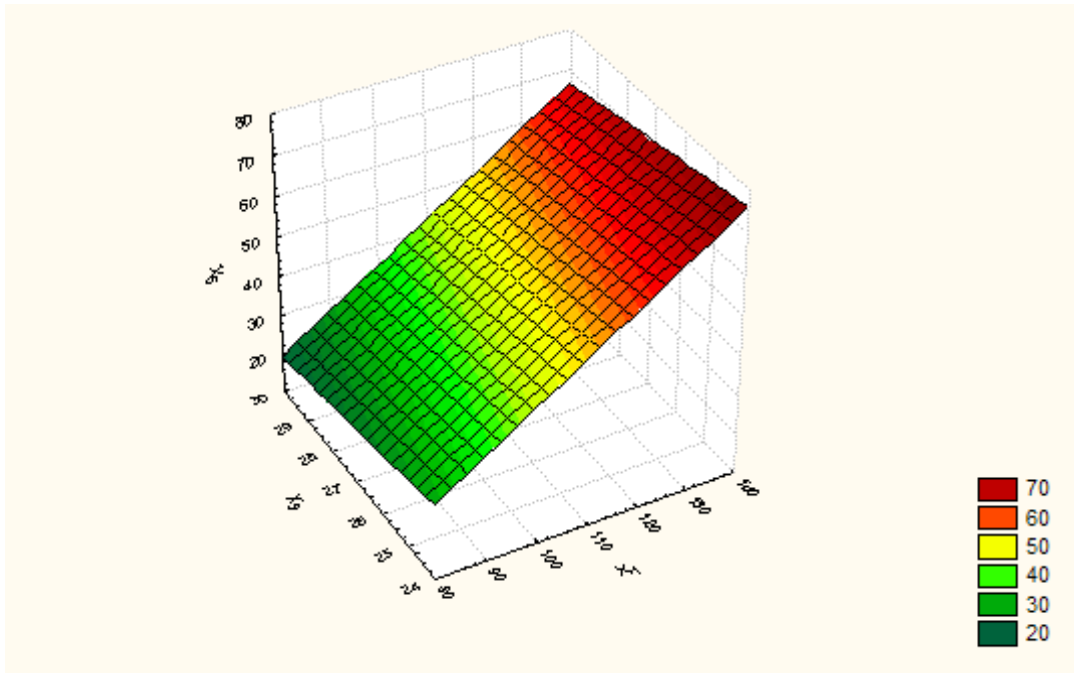


Рис. 2 – Зависимость полноты реакции выделения водорода от температуры и процентного содержания алюминия в сплавах ФСА

Для проверки адекватности полученного уравнения, определяем остаточную дисперсию и критерий Фишера [1, 4]

$$D_{\text{ост}}^2 = \frac{m \sum (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{N - l}, \quad (14)$$

$$D_{\text{ост}}^2 = 15,204; l = 2 - \text{число связей.}$$

Критерий Фишера [2, 1]

$$F = D_{\text{ост}}^2 / D_{\text{воспр}}^2, \quad (15)$$

$F = 4,2$ – соответственно в 4,2 раза уменьшилось рассеяние относительно полученного уравнения регрессии по сравнению с рассеянием относительно средне-

го.

Табулированное значение критерия Фишера для выбранного уровня значимости $p = 0,05$ и чисел степеней свободы $f_1 = N - 1 = 6$ и $f_2 = N - l = 5$ составило 4,39 [4]; $F < F_p(f_1, f_2)$ и следовательно, полученное уравнение адекватно эксперименту.

Выводы

В результате статистической обработки получено уравнение регрессии, которое адекватно описывает экспериментальные данные и может служить для управления и регулирования процессом получения водорода из воды с использованием сплавов ФСА. Установлено, что влияние изменения концентрации щелочи от 10 до 13,3 % и давления на процесс выделения водорода незначительно. Полученные данные могут быть использованы при эксплуатации водородных реакторов, работающих при атмосферном давлении [5, 6].

Список литературы: 1. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1976. – 464 с. 2. Пискунов Н. С. Дифференциальное и интегральное исчисления. – М.: Наука, 1970. – 576 с. 3. Бондарь А. Г. Планирование эксперимента в химической технологии. – К.: «Вища школа», 1976. – 183 с. 4. Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. – М.: Наука, 1973. – 832 с. 5. Полевые газодобывающие водородные установки ОКСИЛИТ-ЗИС-12, ВУГ-ЗИС-500, ВУГ-120 и ПВУ-100. Описание и конструкции по эксплуатации. – М.: Воениздат Наркомата обороны, 1943. – 128 с. 6. Когутов И. Л. Газовое дело в дирижаблестроении. – М.: Редакционное издательство отд. Аэрофлота, 1938. – 328 с.

Поступила в редколлегию 15.01.2010